

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-80762
(P2002-80762A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D	11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M	5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 9 B	31/08	4 J 0 3 9
C 0 9 B	31/08		47/24	
	47/24		67/12	

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-271858 (P2000-271858)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 清水 渡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

Fターム(参考) 20056 F002

2H086 BA02 BA53 BA56

4J039 BC41 BC60 CA06 EA16 EA19

EA35 EA38 EA42 EA44 EA47

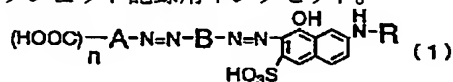
GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

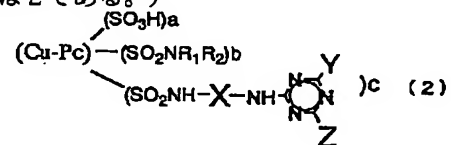
【課題】 専用紙に印刷記録した場合でも、十分な保存安定性が得られるインクジェット記録用インクセットを提供する。

【解決手段】 フルカラー記録を行うための複数の水性記録液からなるインクジェット記録用インクセットであって、黒色インクが、遊離酸の形として一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液であり、かつシアンインクが、遊離酸の形として一般式(2)で表されるフタロシアニン色素(例えば、C. I. リアクティブブルー7等)を少なくとも1種以上含有する水性記録液であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。



(式中、Aはさらに置換されていても良いフェニル基もしくはナフチル基を表し、Bは置換されていても良いフェニレン基またはナフチレン基を表し、Rは水素原子もしくは置換されていても良いフェニル基を表し、nは1

もしくは2である。)

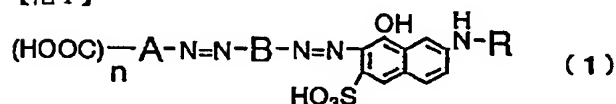


【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルカラー記録を行うための複数の水性記録液からなるインクジェット記録用インクセットであって、黒色インクが、遊離酸の形として下記一般式

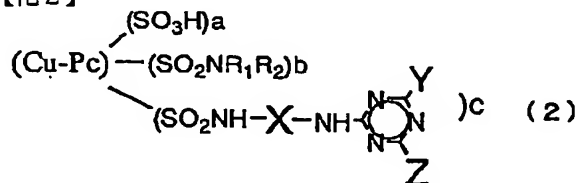
(1) で表される黒色系ジスアゾ色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液であり、かつシアンインクが、遊離酸の形として下記一般式(2) で表されるフタロシアニン色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【化1】



(式中、Aはさらに置換されていても良いフェニル基もしくはナフチル基を表し、Bは置換されていても良いフェニレン基またはナフチレン基を表し、Rは水素原子もしくは置換されていても良いフェニル基を表し、nは1もしくは2である。)

【化2】



(式中、Cu-Pcは銅フタロシアニンを表し、Xは炭素数1～6のアルキレン基又は置換されていても良いフェニレン基であり、R₁とR₂は各々独立に、水素原子、置換されていても良いアルキル基又は置換されていても良いアルコキシアルキル基を表し、YとZは各々独立してフッ素原子、塩素原子、水酸基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いフェノキシ基、水酸基又はアルコキシ基で置換されていても良い1種又は2種のアルキル基によって置換されていても良い2級又は3級アミノ基、置換されていても良いアニリノ基、置換されていても良いN-メチルアニリノ基又はモルホリノ基を表し、aとbとは0以上4以下の有理数であり、cは0を超え4以下の有理数であり、かつa+b+cは2乃至4である。)

【請求項2】 前記一般式(1)において、Aがフェニル基であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用記録インクセット。

【請求項3】 前記一般式(1)において、Bが無置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 一般式(1)において、Bが炭素数1～2のアルコキシ基で置換されているフェニル基であることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載のインク

セット記録用インクセット。

【請求項5】 一般式(1)において、Rがカルボキシル基またはスルホン酸基で置換されているフェニル基であることを特徴とする、請求項1～4の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 一般式(2)において、Xがエチレン基であり、Yがスルホン酸基で置換されたアニリノ基であり、Zが塩素原子または水酸基であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 一般式(2)において、Xがフェニレン基であり、Yがメトキシ基又はアミノ基であり、Zが塩素原子または水酸基であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

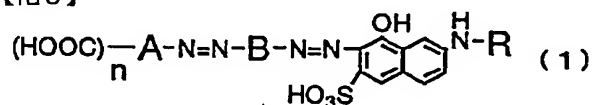
【請求項8】 一般式(2)において、cが0、2乃至2であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 一般式(2)で示されるフタロシアニン色素が、C. I. リアクティブブルー7、C. I. リアクティブブルー14及びC. I. リアクティブブルー15からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 一般式(2)で示されるフタロシアニン色素が、C. I. リアクティブブルー7、C. I. リアクティブブルー14及びC. I. リアクティブブルー15からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素と、C. I. ダイレクトブルー86及びC. I. ダイレクトブルー199からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素との混合物であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

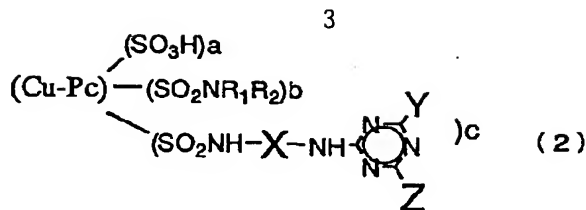
【請求項11】 遊離酸の形が下記一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ色素を少なくとも1種以上含有する水系記録液と、遊離酸の形が下記一般式(2)で表されるフタロシアニン色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液とを組み合わせ用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【化3】



(式中、Aはさらに置換されていても良いフェニル基もしくはナフチル基を表し、Bは置換されていても良いフェニレン基またはナフチレン基を表し、Rは水素原子もしくは置換されていても良いフェニル基を表し、nは1もしくは2である。)

【化4】



(式中、Cu-Pcは銅フタロシアニンを表し、Xは炭素数1～6のアルキレン基又は置換されていても良いフェニレン基であり、R₁とR₂は各々独立に水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシアルキル基を表し、YとZは各々独立してフッ素原子、塩素原子、水酸基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いフェノキシ基、水酸基又はアルコキシ基で置換されていても良い1種又は2種のアルキル基によって置換されていても良い2級又は3級アミノ基、置換されていても良いアニリノ基、置換されていても良いN-メチルアニリノ基、又はモルホリノ基を表し、aとbとは0以上4以下の有理数であり、cは0を超え4以下の有理数であり、かつa+b+cは2乃至4である。)

【請求項12】 前記一般式(1)において、Aがフェニル基であることを特徴とする請求項11に記載のインクジェット記録方法。

【請求項13】 前記一般式(1)において、Bが無置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項11～12の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】 一般式(1)において、Bが炭素数1～2のアルコキシ基で置換されているフェニル基であることを特徴とする請求項11～12の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】 一般式(1)において、Rがカルボキシル基もしくはスルホン酸基で置換されているフェニル基であることを特徴とする、請求項11～14の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】 一般式(2)において、Xがエチレン基であり、Yがスルホン酸基で置換されたアニリノ基であり、Zが塩素原子または水酸基であることを特徴とする請求項11～15の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 一般式(2)において、Xがフェニレン基であり、Yがメトキシ基又はアミノ基であり、Zが塩素原子または水酸基であることを特徴とする請求項11～15の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】 一般式(2)において、cが0.2乃至2であることを特徴とする請求項11～17の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】 一般式(2)で示されるフタロシアニン色素が、C. I. リアクティブブルー7、C. I. リアクティブブルー14及びC. I. リアクティブブルー15からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素である

ことを特徴とする請求項11～18の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項20】 一般式(2)で示されるフタロシアニン色素が、C. I. リアクティブブルー7、C. I. リアクティブブルー14及びC. I. リアクティブブルー15からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素と、C. I. ダイレクトブルー86及びC. I. ダイレクトブルー199からなる群から選ばれる少なくとも一種の色素との混合物であることを特徴とする請求項11～19の何れかに記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット記録方法に関するものである。詳しくは、保存安定性に優れたカラー画像を形成するための黒色記録液と、フタロシアニン色素を含有するシアン色記録液との、好ましい組み合わせを提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 直接染料や酸性染料の水溶性色素を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、所謂インクジェット記録方法が実用化されている。これに使用される記録液に関しては、長時間安定した吐出が可能であること、電子写真用紙等のPPC(プレインペーパー コピア(登録商標))用紙、ファンホールド紙(コンピューター等の連続用紙等の一般事務用に汎用される記録紙)に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であるので、記録液に使用できる溶剤は著しく制限される。

【0003】 一方、記録液用の色素に関しては、上記のような限られた溶剤に対して充分な溶解性を有すると共に、記録液として長時間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これ等の多くの要求を同時に満足させることは困難であった。加えて、昨今のインクジェット記録には、従前のインクジェット記録に比して大幅に改善された、フォトライクな画像やグラフィック画像等(以下写真画像と略記する)を印刷することへの適性も求められている。

【0004】 更に、インクジェット記録、特に写真画像印刷時などに、高精細高鮮明な画像を具現化すべく、専用コート紙や専用光沢紙等(以下専用紙と略記する)が利用されているが、一般にフォト光沢紙やインクジェット専用紙等と呼ばれる、それら記録媒体上では、高精細高鮮明な画像を形成すべく添加されている酸化珪素や酸化アルミニウム、あるいはポリアミンに代表される耐水化剤等の作用により、色素の光による分解が促進されがちである。結果としてインクジェットによる写真画像印

刷物を室内外に掲示した際、容易に画像が変退色してしまうことが問題になっていた。

【0005】しかも、100%の濃さで印字される文字印字とは異なり、写真画像には、80%網掛け印刷、70%網掛け印刷といったいわゆるハーフトーン印刷が多用される。このような印刷部分には黒色記録液に加え、イエローやシアンやマゼンタといったいわゆる3原色記録液や、これらの併用になる混色画像が多用され、上記ハーフトーン部の微妙な色合いの再現がなされてきた。

【0006】そしてそれら画像には、保存あるいは掲示した際にも、例えば光や酸性ガスやオゾンガスなどによる退色速度が十分低い、良好な保存安定性を有することが求められてきた。一般には、混色画像の退色は、構成色素個々の退色速度の総和となる。しかし、用いられている色素の保存安定性が色素固有のものであるため、構成色素のうちの特定の色素が他の色素より早く退色してしまい、結果として画像が当初の色合いバランスを失った形で、見苦しい変色を伴って退色する事が多かった。更に、触媒退色（キャタリティックフェード）すなわち、特定の色素が他の色素の分解を促進する作用も往々にして加わり、画像が当初の色合いバランスを失った形で、見苦しい変色を伴って退色する事を助長してきた。

【0007】ハーフトーン領域の退色度合いを評価するためには、市販のグラフィックソフトウェアやワードプロセッシングソフトウェアの、たとえば「網掛け」機能を用い、印刷濃度を0~100%の間の任意の値、例えば80%に設定し、更にプリンタードライバーの設定をカラーモードに設定するなどして、黒色インクと三原色インクを用いて網掛け印刷を行い、得られた印刷物に、例えばキセノンウェザーオーメーターを用い紫外~可視光線を照射し、照射前後の変色度合い（ ΔE 値）を市販の測色計で測色すればよい。あるいは、上記の印刷方法で得られた印刷物を日光のあたる場所に一定期間放置して、放置前後の変色度合い（ ΔE 値）を市販の測色計で測色することによっても、画像の保存安定性を評価することができる。

【0008】 ΔE 値は画像の変色度合いを示す指標である。インクジェット印刷により専用紙に形成した写真画像に十分な保存安定性を与えるには、例えばキセノンアーク光80時間照射前後の ΔE 値にして、10前後あるいはそれ以下の数値を与える画像が求められる。従前の色素では、100%ベタ印字部分の耐光性にしても上記の目的値を得るのは困難であり、更に写真画像で多用される、80%網掛け印刷、70%網掛け印刷といったいわゆるハーフトーン領域では、画像の光退色はさらに顕著であった。

【0009】画像とりわけハーフトーン画像の保存安定性を改善すべく、従来より種々の色素や記録方法が提案されているが、上記のように複雑化かつ高度化する、市場の要求を十分に満足するには至っていない。例えば、

特開平3-203970号公報においては、シアンインクとして本発明における一般式（2）で表されるフタロシアン色素に該当するC.I.リアクティブブルー14及び63を用いて、これを特定のマゼンタ色素とイエロー色素、更にはブラック色素とを組み合わせることで記録されているが、このインクを組み合わせることで記録を行った場合、画像が長期保存時に色バランスを失って劣化してしまうという問題があった。これはシアンインクのフタロシアン色素によって、マゼンタ色素やイエロー色素、或いはブラック色素が触媒的に分解されてしまうためと考えられる。特に、上記特開平3-203970号公報の色素の組み合わせで、昨今利用が増しているフォト光沢紙といったいわゆるインクジェット専用紙に印字した場合、画像上の色濃度が高いブラック色素が速やかに退色してしまい、問題が大きかった。これはフタロシアン色素とブラック色素が各々水溶性基としてスルホン酸基を数多く含有する色素であるので、シアンインクとブラックインクが併用された画像部分において、紙のpH等に影響される両色素の存在状態が類似する結果、色素同士が容易に相互作用し合い、より容易に触媒退色が進行する事によると考えている。このように、本発明で用いる特定のフタロシアン化合物自体を用いたインクジェット記録液自体は知られていたが、黒色記録液と組み合わせることでカラー記録を行った場合に、優れた保存安定性が得られる組合せは知られていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、専用紙に印刷記録した場合でも、十分な保存安定性を有する記録が得られるインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

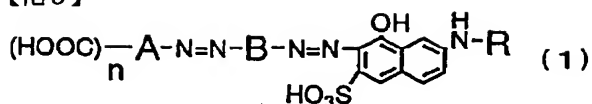
【課題を解決するための手段】本発明者らは、検討を重ね記録液成分として上記の目的を満足する性能を有する特定の記録液の組み合わせを見出し、本発明を達成したものである。即ち、本発明によれば、特定の黒色系ジスアゾ色素を含有する黒色水性記録液と、特定のフタロシアン色素を含有するシアン水性記録液とを組み合わせることでインクジェット記録を行うことにより、高い保存安定性を有するカラー画像が達成できる。

【0012】即ち本発明の第1の要旨は、複数の水性記録液を用いてフルカラー記録を行うためのインクジェット記録用インクセットであって、黒色インクが、遊離酸の形として下記一般式（1）で表される黒色系ジスアゾ色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液であり、かつシアンインクが、遊離酸の形として下記一般式

（2）で表される少なくとも1種類のフタロシアン色素を少なくとも1種以上含有する水性記録液であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット、である。

【0013】

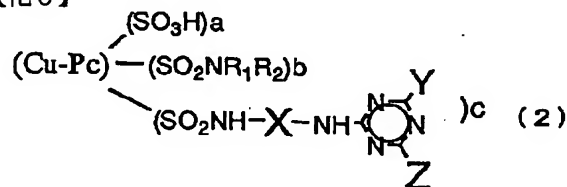
【化5】



【0014】（式中、Aはさらに置換されていても良いフェニル基もしくはナフチル基を表し、Bは置換されていても良いフェニレン基またはナフチレン基を表し、Rは水素原子もしくは置換されていても良いフェニル基を表し、nは1もしくは2である。）

【0015】

【化6】



【0016】（式中、Cu-Pcは銅フタロシアニンを表し、Xは炭素数1～6のアルキレン基又は置換されていても良いフェニレン基であり、R₁とR₂は各々独立に水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシアルキル基を表し、YとZは各々独立してフッ素原子、塩素原子、水酸基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いフェノキシ基、水酸基又はアルコキシ基で置換されていても良い1種又は2種のアルキル基によって置換されていても良い2級又は3級アミノ基、置換されていても良いアニノ基、置換されていても良いN-メチルアニノ基、又はモルホリノ基を表し、aとbとは0以上4以下の有理数であり、cは0を超え4以下の有理数であり、かつa+b+cは2乃至4である。）

また、本発明の第2の要旨は、遊離酸の形が前記一般式

(1)で表される黒色系ジスアゾ色素を少なくとも1種以上含有する水系記録液と、遊離酸の形が前記一般式

(2)で表されるフタロシアニン化合物を少なくとも1種以上含有する水系記録液とを、組み合わせて用いることを特徴とするインクジェット記録方法、に存する。

【0017】本発明により優れた効果が発揮できる理由は、本発明で用いる特定のフタロシアニン系シアン色素がそれ以外のものに比して堅牢性に関し改善されていることに加え、本発明で用いられる特定のフタロシアニン系シアン色素が本発明で用いる黒色系ジスアゾ色素による触媒的分解を受けにくいこと、更に本発明で用いる特定の黒色系ジスアゾ色素が本発明で用いられる特定のフタロシアニン系シアン色素による触媒的分解を受けにくいことの三者の相乗的な理由にあると考えられる。

【0018】この堅牢性発現のメカニズムは定かでないが、フタロシアニン系色素に導入された、嵩高いトリアジニル基が、立体的に色素発色部分すなわち黒色系色素

のアゾ部分やフタロシアニン系色素のフタロシアニン部分を保護している事が考えられる。加えて、黒色系色素のカルボキシル基とフタロシアニン系シアン色素のスルホン酸基とで、酸解離定数（pKa値）が大きく異なることから、紙上での両色素の存在状態が異なり、分子間のエネルギー移動が起こりにくく、両者の触媒的退色が相互に抑制されている事も考えられる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いる黒色系ジスアゾ色素を含有する水性記録液は、黒色インクである。黒色系ジスアゾ色素として遊離酸の形が前記一般式(1)で表される色素を用いる。一般式(1)で表される色素は水溶性色素であり、水溶性を付与するために分子中に少なくとも1個の親水性基を有する。かかる親水性基としては、インクジェット用記録液として通常用いられる水溶性の親水性基であれば、特に限定されないが、一般式(1)に記したように少なくとも1個のカルボキシル基は必須である。

【0020】一般式(1)におけるAはさらに置換されていても良いフェニル基もしくはナフチル基を表し、Bは置換されていても良いフェニレン基またはナフチレン基を表す。これら芳香族環A及びBは、色素の用途に応じて適切な置換基を有していても良く、例えば、Aは、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、ニトロ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアシルアミノ基、置換されていても良いスルホニルアミノ基、からなる群から選ばれる、少なくとも1個の置換基で置換されていても良い。また、Bは、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、ニトロ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアシルアミノ基、置換されていても良いスルホニルアミノ基からなる群から選ばれる、少なくとも1個の置換基で置換されていても良い。中でも、Aはフェニル基（すなわちカルボキシル基以外に置換基がない場合）が好ましく、またBは、無置換のナフチレン基であるか、炭素数1～2のアルコキシ基で置換されたフェニレン基であるのが好ましい。Rは水素原子もしくは置換されていても良いフェニル基を表す。Rが置換されているフェニル基である場合、その置換基の好ましい例としてはスルホン酸基やカルボキシル基、ハロゲン原子や低級アルキル基や低級アルコキシ基等が挙げられる。中でもスルホン酸基やカルボキシル基で置換されたフェニル基であるのが好ましく、とりわけカルボキシル基がより好ましい。nは1もしくは2である。

【0021】本発明において用いられる、遊離酸の形が上記一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ色素の具体例を下記表1に示したが、本発明に用いられる色素はこ

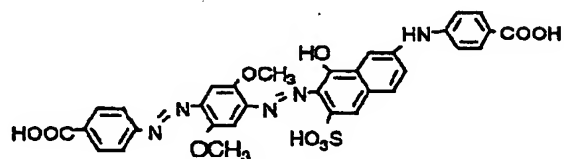
れらに限定されるものではない。また、本発明の黒色インクには、その性能を損なわない限り一般式(1)以外の公知の黒色色素を併用して用いてもよい。

*【0022】
【化7】

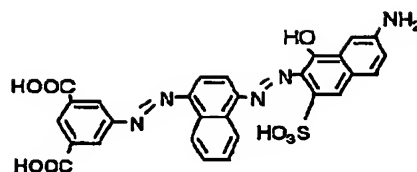
*

表1

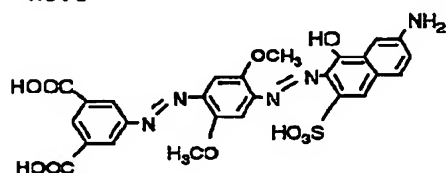
No.1



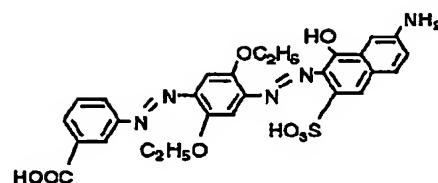
No.2



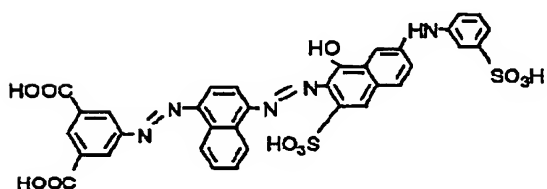
No.3



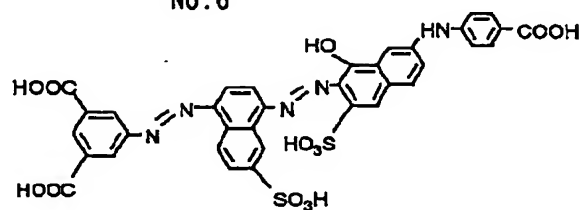
No.4



No.5



No.6

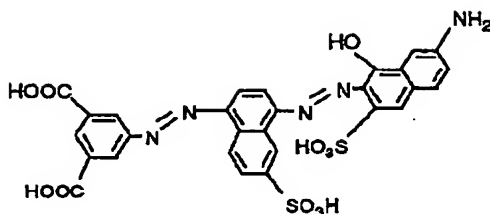


【0023】

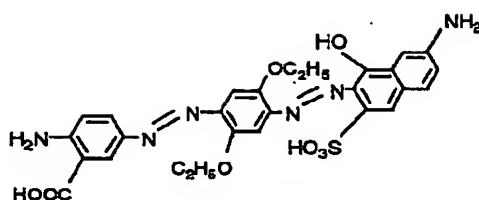
【化8】

表1つづき¹¹

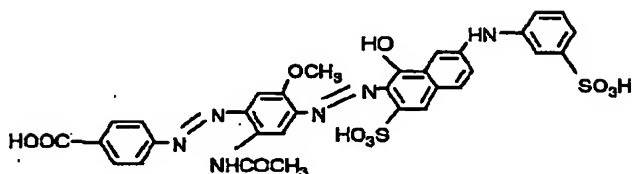
No. 7



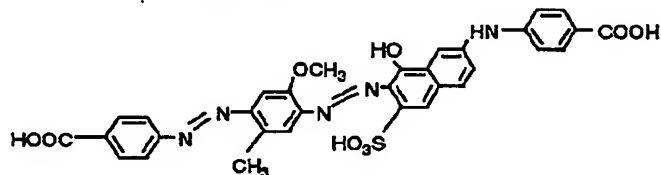
No. 8



No. 9



No. 10



【0024】本発明で用いるもう一方の水性記録液は、シアンインクであり、前記一般式(2)で表される特定のフタロシアニン色素を必須成分として用いる。一般式(2)で表されるフタロシアニン色素は、特定のトリアジラミノフェニル基を分子内に有していることが特徴であり、この特定の基が存在することによって、一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ染料と組み合わせて記録を行った場合に、記録物が極めて優れた堅牢性を発揮することが出来ると考えられる。

【0025】一般式(2)において、Cu-Pcは、銅フタロシアニンを表す。Xは炭素数1～6のアルキレン基又は置換されていても良いフェニレン基を表す。Xの好ましいアルキレン基の例としてはエチレン基があげられ、置換されていても良いフェニレン基の好ましい例としてはスルホン酸基で置換されているフェニレン基があげられる。R₁とR₂は各々独立に水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシアルキル基を表す。R₁とR₂の好ましい例としては、水素原子やヒドロキシエチル基があげられる。YとZは各々独立してフッ素原子、塩素原子、水酸基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いフェノキシ基、水酸基又はアルコキシ基で置換されていても良い

1種又は2種のアルキル基によって置換されていても良い2級又は3級アミノ基、置換されていても良いアニリノ基、置換されていても良いN-メチルアニリノ基、又はモルホリノ基を表す。YとZの好ましい例としては、塩素原子、水酸基、アミノ基、メトキシ基、スルホン酸基で置換されているアニリノ基があげられ、中でも塩素原子、メトキシ基、スルホン酸基で置換されているアニリノ基がより好ましく、更に塩素原子や2, 5ジスルホアニリノ基が好ましい。aとbとは0以上4以下の有理数であり、cは0を超え4以下の有理数であり、かつa+b+cは2乃至4である。) a及びbは0以上4以下の有理数であり、cは0を超え4以下の有理数である。ここで、aとbとは各々1～2程度が好ましい。cは0.2乃至2程度が好ましく、中でも0.5乃至1.5程度が好ましい。しかしかなる場合でも、a+b+cは2乃至4の範囲になる。

【0026】一般式(2)に該当するフタロシアニン色素の具体例として、下記表2に列挙したが、本発明はかかる色素に限定されるものではない。下記表2中、No. 1の色素はC.I.リアクティブブルー7(チバガイギー製、Cibacron Turquoise Blue G-E)として、No. 2の色素は、C.I.リアクティブブルー15(林化学製H

igh-React Turquoise Blue)として知られている。一般式(2)に該当するフタロシアニン色素の中でも、C. I. リアクティブブルー7、C. I. リアクティブブルー14、C. I. リアクティブブルー15等が好ましく、さらにはC. I. リアクティブブルー14が最も好ましい。C. I. リアクティブブルー14はチバガイギー製、Cibacron Blue P-4GNとして市販されている。

【0027】また、一般式(2)で表されるフタロシアニン色素は、一般式(2)で表されるフタロシアニン色素のみを1種類以上用いて水性記録液としてもよいが、一般式(2)で表される色素を、それ以外の一般的なフタロシアニン化合物と混合して、その混合物が一般式(2)で表されるフタロシアニン化合物の組成となるように調製して水性記録液としてもよい。そのような、一般式(2)以外のフタロシアニン色素として、具体的にはC. I. ダイレクトブルー86やC. I. ダイレクトブルー199等が好ましいが、とりわけC. I. ダイレ

クトブルー199と配合するのが好ましい。この場合、一般式(2)で示される色素の配合割合は、他の色素に対して40重量%以上が好ましく、60重量%以上が更に好ましいここで、C. I. ダイレクトブルー86は、一般式(2)において $a=2$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ に相当する色素であり、C. I. ダイレクトブルー199は、一般式(2)において、 $a=2$ 、 $b=1$ 、 $c=0$ に相当し、色素単独としては一般式(2)の範囲外である。

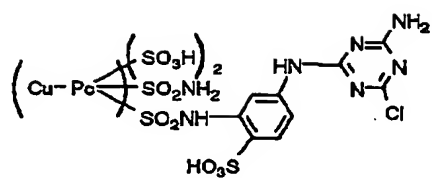
【0028】一般式(2)のフタロシアニン色素を含有する水性記録液として、フタロシアニン色素としてC. I. リアクティブブルー14単独か、これをC. I. ダイレクトブルー199と混合した場合が最も好ましい。更には、一般式(2)を含有する水性記録液には、その性能を損なわない限りフタロシアニン以外の骨格のシアン色素を混合しても良い。

【0029】

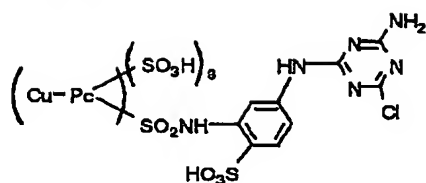
【化9】

表 2

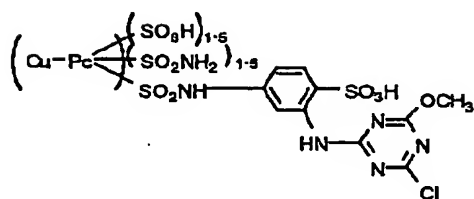
No. 1



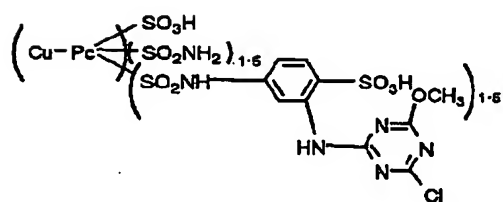
No. 2



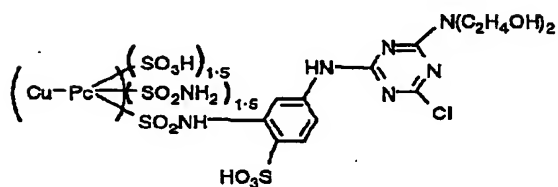
No. 3



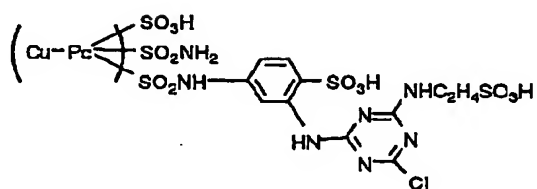
No. 4



No. 5



No. 6

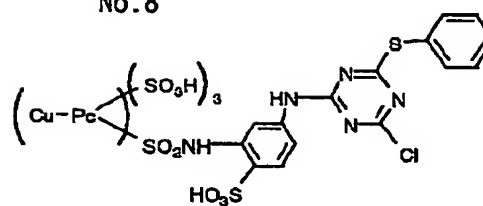
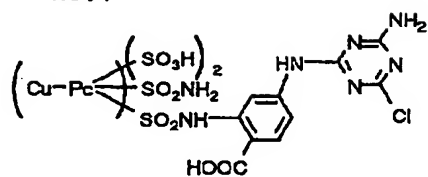


【0030】

【化10】

表2つづき

No. 8

[illegible]
$$\left(\text{Cu-Pc} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \text{SO}_2\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH} \end{array} \right)_n$$
OS(=O)(=O)c1ccc(NC2=NC(=NC(=N2)NCCNC3C(S(=O)(=O)N)C(S(=O)(=O)O)C3)N)cc1S(=O)(=O)O

No. 12

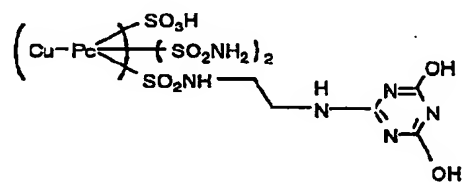
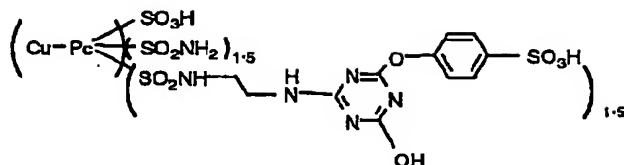
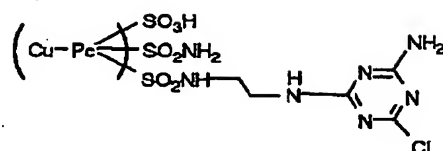


表 2 つづき

No. 13



No. 14



【0032】インクジェット記録によって本発明のカラー画像を得るには、インクジェットプリンターの機種にもよるが、(1)ブラック、マゼンタ、シアン、イエロー色等からなるフルカラーのインクセットを用いてインクジェット記録を行う、(2)それぞれブラック、マゼンタ、シアン、イエロー等の単色インクカートリッジを用いてインクジェットプリンターでフルカラー記録を行う方法などによって、得ることが出来る。また、カラー画像を形成するにあたり、本発明の黒色ジスアゾ系色素を含有する黒色インクと、フタロシアニン化合物を含有するシアンインクに併用される、マゼンタインクやイエローインクには特に制限はない。

【0033】マゼンタインクとしては、通常インクジェット記録に用いられているH酸系やγ酸系のモノアゾ色素やビスアゾ色素、あるいはキサンテン系色素等、具体的にはC. I. アシッドレッド8、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド50、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド87、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド93、C. I. アシッドレッド95、C. I. アシッドレッド98、C. I. アシッドレッド287、C. I. アシッドレッド35、C. I. リアクティブレッド23、C. I. リアクティブレッド180、C. I. リアクティブレッド180の加水分解物、C. I. ダイレクトバイオレット107等が好適に用いられる。また、イエローインクとしては、通常インクジェット記録に用いられているイエロー色素、具体的にはC. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイ

エロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレクトイエロー132、C. I. ダイレクトイエロー142等が好適に用いられる。本発明の一般式(1)で示される黒色系ジスアゾ色素は、それ自体周知の方法〔例えば、細田豊著「新染料化学」(昭和48年12月21日 技報堂発行)第396~409頁参照〕に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経て合成される。

【0034】例えば、Aの部分構造を有する芳香族アミンをジアゾ化し、Bの部分構造を有する芳香族アミンに縮合し、得られた化合物を更にジアゾ化し、然るべきナフトール系化合物に縮合することにより、すなわち逐次的にジアゾ化と縮合を繰り返す事によって得られる。Aの部分構造を有する芳香族アミンとしては、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-アミノテレフタル酸、3-アミノイソフタル酸、2,5-ジアミノ安息香酸、5-アミノ-2-ニトロ安息香酸等の芳香族アミン類が挙げられる。

【0035】Bの部分構造を有する芳香族アミンとしては、1-ナフチルアミン、1,6-クレープ酸、1,7-クレープ酸、2-メトキシアニリン、2-エトキシアニリン、2-アミノ-パラクレシジン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン等の芳香族アミン類が挙げられる。本願では、Rの部分が水素原子であったり、あるいは置換されていても良いフェニル基であることが望ましいが、これらの構造を与える反応原料としては、γ酸、3-スルホフェニルγ酸、4-カルボキシフェニルγ酸等があげられる。本発明の一般式(2)で示されフタロシアニン系色素は、それ自体周知の方法〔例えば、細田豊著「染料化学」(昭和43年7月15日 技報堂発行)第385~392頁参照〕に従って、たとえば銅

フタロシアニンのクロロスルホン化、アミド化と加水分解、シアヌル化、アミノ化やアルコキシ化等の置換反応を経て合成される。本発明で用いられる記録液の調製に当たり、遊離酸の形が一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ色素、及び遊離酸の形が一般式(2)で表されるフタロシアニン色素は、遊離酸の形のまま使用しても良いが、酸基の一部又は全部を所望の塩型に変換して使用しても良い。塩を形成する対イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び置換アミン類からなる群から選ばれる、1種または2種以上のイオンが用いられる。置換アミン類の具体例としては、置換基が炭素数1~4のアルキル基及び/又は炭素数1~4のヒドロキシアルキル基であるモノー、ジー、トリー置換アミンが挙げられる。また、それら対イオンは異なる種類のものが併用されても良い。本発明で用いられる記録液中における、遊離酸の形が一般式(1)で表される黒色系ジスアゾ色素、及び遊離酸の形が一般式(2)で表されるフタロシアニン系化合物は、色素、及びフタロシアニン化合物の含有量としては、記録液全量に対して1~10重量%、特に2~7重量%程度が好ましい。

【0036】本発明で使用される記録液に用いられる溶剤としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(#200)、ポリエチレングリコール(#400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1~50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45~95重量%の範囲で使用される。本発明で用いられる記録液は、その全量に対して0.1~10重量%、好ましくは2~8重量%の尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001~5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

【0037】本発明の記録方法によれば、専用紙にインクジェット記録した場合、良好な保存安定性を有する画像を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の色素No. は前記表1の色素No. に対応する。又「部」は特

記しない限り「重量部」を意味する。

製造例1(表1のNo. 2の製造例)

5-アミノイソフタル酸181部を水1500部に懸濁し、25%苛性ソーダ水溶液でpHを8に調整し、これを5℃に冷却し、73部の亜硝酸ソーダを添加した。91部の35%塩酸を予め加えておいた水600部に前述の溶解液を、3以下のpHで、0~5℃にて添加し、5-アミノイソフタル酸をジアゾ化した。その後5部のスルファミン酸を添加し、スルファニル酸のジアゾ液を得た。別に、143部の1-ナフチルアミンを水3000部に懸濁させ、60℃に加熱溶解し、前述の5-アミノイソフタル酸のジアゾ液を加え、更に、25%苛性ソーダ水溶液にてpHを10に調整し、均一なモノアゾ化合物の溶液を得た。

【0039】このモノアゾ化合物の溶液に、73部の亜硝酸ソーダを添加溶解した。これを、3000部の水に0~5℃にて、35%塩酸でpHを1に調整しつつ、滴下して、モノアゾ化合物のジアゾ化を行った。更に5部のスルファミン酸を加えて、モノアゾ化合物のジアゾ液を得た。別に、239部のガンマ酸を水2400部に懸濁し、25%苛性ソーダでpHを10に調整して溶解させ、この液を冷却し、上述のモノアゾ化合物のジアゾ液を添加した。この際、カップリング液のpHは9~11に保たれた。得られた黒色溶液に2000部の食塩を加え、生じた固形分を濾取した。得られた湿ケーキを1000部の水に溶解して、1000部のイソプロピルアルコールを加え、生じた結晶を濾取した。得られた色素を乾燥して、表1のNo. 2の色素332部をナトリウム塩の形で得た。得られた色素の水中での最大吸収波長は580nmであった。

製造例2(表2のNo. 1の製造例)

C. I. リアクティブブルー7(チバガイギー社製、Cibacron Turquoise Blue GE)70部を1000部の水に溶解して、150部の食塩を加え、生じた固形分を濾取した。得られた湿ケーキを1000部の水に溶解して、1500部のイソプロピルアルコールを加え、生じた結晶を濾取した。得られた色素を乾燥して、表2のNo. 1の色素30部をナトリウム塩の形で得た。得られた色素の水中での最大吸収波長は610nmであった。

実施例1

(1)記録液調製

ジエチレングリコールモノブチルエーテル10部、グリセリン10部、2-ピロリドン5部、ソフタノール70(界面活性剤、日本触媒(株)製)0.5部、前記表1のNo. 1の色素5部に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1μmのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して黒色記録液を調製した。一方、ジェ

チレングリコールモノブチルエーテル10部、グリセリン10部、2-ピロリドン5部、ソフタノール70（界面活性剤、日本触媒（株）製）0.5部、前記表2のNo. 1の色素5部に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1 μ mのテフロン（登録商標）フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理してシアン記録液を調製した。

（2）印字

インクジェットプリンター（商品名BJC-420J、キヤノン（株）製）を用いて、上記の手順で得られた2種の記録液と、該プリンター純正のイエロー記録液、マゼンタ記録液を使用し、インクジェット用フォト光沢紙GP-201（キヤノン（株）製）に単色ベタのインクジェット記録を行った。この際、MS-Word（ワードプロセッシングソフト、マイクロソフト社製）の網掛け機能を用い、印字濃度が、最高濃度ベタ印字と、最高濃度ベタ印字の80%、60%、40%の、計4段階の階調が得られるように調節し、ハーフトーンの黒色印字物を得た。拡大鏡で印字物を観察し、淡色部には黒色記録液のみならず、イエロー、シアン、マゼンタの各記録液も併用されていることを確認した。

（3）画像の保存性確認試験

評価1

キセノンフェードメーター（アトラス社製）を用い、記録紙に80時間照射し、その前後の変退色度合いを、グレッタグマクベスSPM50にて測定し、 ΔE 値の形で定量化した。ここで ΔE 値は、変退色度合いを表す数値であり、数値が大きければ変退色度合いが大きく、すなわちその画像の光堅牢性が低い事を表す。また、評価には上記階調のうち、退色挙動が目立ちやすい、80%濃度印字部分を用いた。試験の結果、本色素の、インクジェット用フォト光沢紙における耐光堅牢度は ΔE 値にして、10.0と良好な値であった。

【0040】評価2

上記の手順で得られた印字物を、南向き窓に並行に設置したパネルに掲示し、28℃の条件下、45日間放置した。得られた暴露試験後の印字物と、同時に印字した後冷暗所に密封保存しておいた標準印字物とを比較しつつ違いを目視観察したが、その差は殆ど感じられなかった。

* 実施例2

実施例1において用いた、表1のNo. 1の化合物の代わりに、表1のNo. 2の化合物を用いて調製した黒色記録液と、実施例1において用いたC. I. リアクティブブルー7の代わりに、表2のNo. 9を用いたシアン記録液を使用した以外は、実施例1の方法により、印字評価と保存性評価を行った。その結果、上記評価1における ΔE は9.0と、実施例1と同様に良好な結果を得、また評価2の目視判定結果も良好であった。

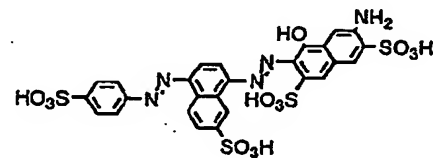
比較例1

実施例1において用いた、表1のNo. 1の色素の代わりに、代表的なインクジェット記録用色素であるC. I. Food Black2を5部使用した以外は、実施例1と同様の方法により記録液を調製し、印字と保存性評価を行った。評価1の結果は ΔE にして17.5と不十分であり、評価2においても、画像の、特にハーフトーン部の茶色変色が顕著で、保存性不足との結果しか得られなかった。

【0041】

【化12】

C. I. Food Black2



【0042】比較例2

実施例2において用いた、表2のNo. 9の色素の代わりに、代表的なインクジェット記録用シアン色素であるC. I. ダイレクトブルー199を3部使用した以外は、実施例1の方法と同様の操作により記録液を調製し、印字と保存性評価を行った。評価1の結果は ΔE にして23.0と不十分であり、評価2においても、画像の、特にハーフトーン部の茶色変色が顕著で、保存性不足との結果しか得られなかった。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、専用紙に印刷記録した場合でも、十分な保存安定性のインクジェット記録が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// C09B 67/12

識別記号

F I

B 41 J 3/04

テマコード（参考）

101Y

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080762

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C09D 11/00
 B41J 2/01
 B41M 5/00
 C09B 31/08
 C09B 47/24
 // C09B 67/12

(21)Application number : 2000-271858

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 07.09.2000

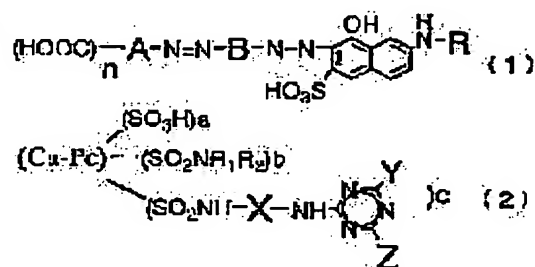
(72)Inventor : SHIMIZU WATARU

(54) INK SET FOR INK JET RECORDING AND METHOD FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink set for ink jet recording capable of presenting sufficient preservation stability even when print-recorded on proper paper.

SOLUTION: This ink set for ink jet recording consists of several water soluble recording solution, for full color recording, in which a black ink is a water soluble recording solution containing at least one or more of black disazo pigments expressed by general formula (1) (wherein A expresses a phenyl or naphthyl which may be further substituted; B expresses phenylene or naphthylene which may be substituted; R expresses H or phenyl which may be substituted; n is 1 or 2) as a free acid and a cyan ink contains at least one or more species of a phthalocyanine pigment expressed by general formula (2) (e.g. C.I. reactive blue 7 and the like).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.01.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]